

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/017019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01B 7/34,  
G12B 21/00, G01N 27/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002493

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 34 507.4 24. Juli 2002 (24.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): JPK INSTRUMENTS AG [DE/DE]; Bouchéstrasse  
12, 12435 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNEBEL, Detlef  
[DE/DE]; Geibelstrasse 30c, 12305 Berlin (DE). AM-  
REIN, Matthias [CH/CA]; 15 Stranraer Place SW,  
Calgary, Alberta T3H 1H5 (CA).

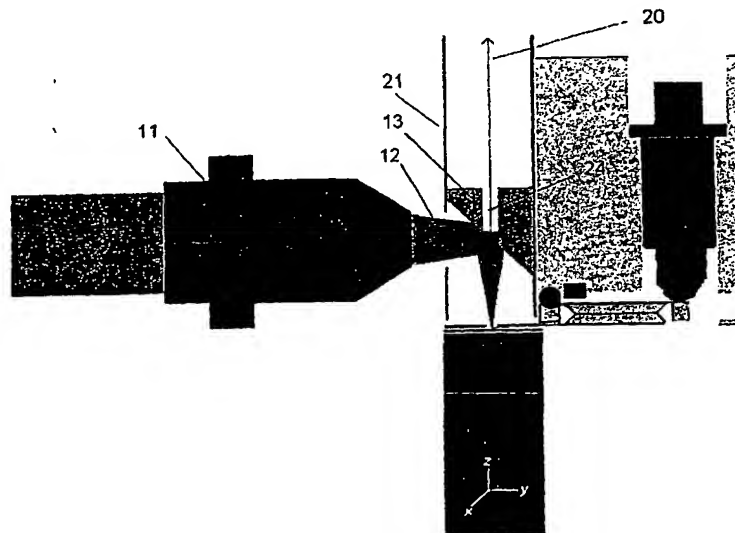
(74) Anwalt: BOEHMERT & BOEHMERT; Bittner,  
Thomas, Hollerallee 32, 28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR LOCALLY HIGHLY RESOLVED, MASS-SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION OF SURFACES USING SCANNING PROBE TECHNOLOGY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ÖRTLICH HOCHAUFGELOSTEN, MASSENSPEKTROSKOPISCHEN CHARAKTE-  
RISIERUNG VON OBERFLÄCHEN MITTELS EINER RASTERSONDENTECHNIK



(57) Abstract: The invention relates to a combined method, according to which a high-resolution reproduction of a sample surface is registered using scanning force microscopy and a locally highly resolved chemical nature of the sample surface, said nature being correlated with the reproduction, is measured using mass spectroscopy. The chemical analysis of the surface takes place after the laser desorption of a limited surface area. To achieve said desorption, the surface is illuminated at each relevant point by pulses according to the optical near field principle. The optical near-field principle guarantees an analysis with a local resolution that provides unlimited diffraction. A hollow tip of the measuring probe that is used permits the unique allocation of the chemical analysis to a selected surface area. The highly symmetrical arrangement enables a high degree of transmission of the generated molecular ions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Best Available Copy

WO 2004/017019 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein kombiniertes Verfahren, bei dem eine hochaufgelöste Abbildung einer Probenoberfläche mittels der Rasterkraftmikroskopie erfaßt wird und eine hierzu korrelierte, örtlich hochaufgelöste, chemische Natur der Probenoberfläche mittels der Massenspektroskopie gemessen wird. Die chemische Analyse der Oberfläche erfolgt nach Laser-desorption eines eingeschränkten Oberflächenbereichs. Hierzu wird die Oberfläche impulsartig an jeder interessierenden Stelle nach dem optischen Nahfeldprinzip beleuchtet. Das optische Nahfeldprinzip garantiert eine Analyse mit einer nicht beugungslimitierten Ortsauflösung. Eine Hohlspitze der verwendeten Meßsonde erlaubt eine eindeutige Zuordnung der chemischen Analyse zu einem ausgewählten Oberflächenbereich. Die hochsymmetrische Anordnung erlaubt eine hohe Transmission der erzeugten molekularen Ionen.

## **Verfahren zur örtlich hochaufgelösten, massenspektroskopischen Charakterisierung von Oberflächen mittels einer Rastersondentechnik**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur hochaufgelösten mikroskopischen Beobachtung der Oberflächenstruktur und gleichzeitig der den beobachteten Strukturelementen zugeordneten molekularen Zusammensetzung einer Probenoberfläche. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung mit einem speziell angepaßten Rasterkraftmikroskop und einem speziell angepaßten Massenspektrometer zur Durchführung des Verfahrens.

Ein Rasterkraftmikroskop (SFM – „scanning force microscope“) tastet die Oberflächenstruktur einer zu untersuchenden Probe mittels einer piezoelektrischen Mechanik rasterförmig ab.

Die Mechanik kann sowohl in der Probenebene (x/y-Richtung) als auch senkrecht dazu (z-Richtung) bewegt werden. Als erstes wird die Probe über eine Bewegung in z-Richtung in Kontakt mit einer Spitze gebracht. Die Spitze sitzt am freien Ende eines einseitig eingespannten Federbalkens („cantilever“). Der Federbalken ist typischerweise zwischen 10 µm und 500 µm lang, die Spitze ist im Idealfall atomar scharf. Federbalken und Spitze sind in der Regel integriert und bestehen in den meisten kommerziellen Produkten derzeit aus Silizium oder Siliziumnitrid. Die Verbiegung des Federbalkens aufgrund der zwischen Probe und Spitze herrschenden Kraft wird üblicherweise mittels des optischen Zeigerprinzips gemessen und auf einen gewünschten (Soll-)Wert eingestellt.

In der sogenannten Kontakt-Betriebsart („contact-mode“) wird ein Abbild der Probenoberfläche folgendermaßen gewonnen: Während ein Ausschnitt der Probenoberfläche abgerastert wird, wird jede weitere Verbiegung des Federbalkens aufgrund der Probentopologie mittels Rückkoppelung auf den Sollwert zurückgeführt. Die Stellung der Rastereinheit in z-Richtung als Funktion jedes Ortes in x/y spiegelt die Probentopologie wieder und wird aufgezeichnet.

Im sogenannten „intermittent-contact-mode“ wird der Federbalken vor einer Annäherung an die Probe nahe seiner mechanischen Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Nach Annäherung an die Probe berührt dann die Spitze die Probe in jedem Schwingzyklus einmal kurzzeitig. Dies führt zu einer Dämpfung der Schwingung und damit zu einer geringeren Schwingamplitude. Diese wird gemessen und als Maß für die Stärke der Wechselwirkung

zwischen Probe und Spitze auf einen bestimmten Wert eingestellt. Nun wird wie oben beschrieben die Probenoberfläche abgebildet.

Die „time-of-flight“ (TOF)-Massenspektroskopie dient der Untersuchung der molekularen Zusammensetzung eines Analyten aufgrund der Molekularmassen der Komponenten. Die Elemente einer zu untersuchenden Probe werden in einem Vakuumsystem auf unterschiedliche Weise aus der festen Phase in die Gasphase überführt. Beispielsweise wird eine Probenregion hierfür mit einem Laserimpuls beschossen. Dabei entstehen geladene Moleküle oder Molekülfragmente, die in einem luftleeren Flugrohr mittels Elektroden beschleunigt werden und nach einem Flugweg von beispielsweise 60 bis 100 cm auf einen Detektor treffen. Aus der Flugzeit wird das Molekulargewicht berechnet: Je schwerer das Molekül, desto länger die Flugzeit. Dieses Verfahren ist sehr empfindlich und genau; es werden nur subpicomolare Mengen benötigt. Grundsätzlich ist in einer TOF-Anordnung die Detektion einzelner Ionen technisch möglich. Der Fehler liegt bei  $\pm 0.05$  Da pro 1000 Da.

Die Rasterkraftmikroskopie hat primär zum Ziel, über die Abbildung der Struktur eine Aussage über den Zustand einer Probenoberfläche zu ermöglichen. Unter idealen Voraussetzungen kann die atomare Struktur einer Probenoberfläche aufgelöst werden. Dies gilt für Oberflächen kristalliner Strukturen und im eingeschränkten Maße für hochgeordnete organische und anorganische Adsorbate an Oberflächen. In diesen Fällen kann direkt eine Aussage über den Zustand der Probenoberfläche getroffen werden.

Abhängig von der Probe wird die Auflösung aber meist nicht erreicht, und die Topographie genügt als Information nicht, um eine Aussage über den Zustand einer Probenoberfläche zu treffen. In diesen Fällen ist eine Identifikation der örtlichen chemischen Natur oder der örtlichen molekularen Zusammensetzung einer Probenoberfläche mit anderen Mitteln als die der mikroskopischen Strukturaufklärung notwendig. Diese Aussage trifft nicht nur auf die Rasterkraftmikroskopie zu, sondern auch auf jedes andere mikroskopische Verfahren (Elektronenmikroskopie, Lichtmikroskopie, etc.). Es kommen deshalb Verfahren zum Einsatz, die eine mikroskopische Abbildung mit einer im weiten oder engen Sinne chemischen Analyse kombinieren. Im folgenden werden zwei Verfahren beschrieben, die in Beziehung zum erfindungsgemäßen Verfahren stehen. Sie beruhen auf einer lokalen Ablation der Oberfläche und anschließender Massenspektroskopie.

In der „Laser Desorption Mass Spectrometry“ (LAMMA) wird ein Laserimpuls auf eine über konventionelle Lichtmikroskopie gewählte Stelle einer Probe fokussiert. Dies führt zu einer lokalen Ablation der Probe und der Erzeugung von Molekülionen aus dem lokal abgetragenen Material. Die Ionen werden im elektrischen Feld beschleunigt und mittels eines Flugzeit-

5 Massenspektrometers aufgrund ihrer molekularen Masse identifiziert. Zu erwähnen ist insbesondere eine Anordnung des LAMMA (LAMMA 2000; Spengler, B. und Hubert, M: Scanning Microprobe Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (SMALDI) Mass Spectrometry: Instrumentation for Sub-Micrometer Resolved LDI and MALDI Surface Analysis, J. Soc. Mass. Spectrom. 13, 735-748, 2002), in der das beschriebene Prinzip zur kombinierten Abbil-

10 dung der Struktur mittels der konfokalen Lichtmikroskopie und lokalen molekularen Zusammensetzung mittels der Massenspektrometrie von Proben optimiert worden ist. In dieser Anordnung ist sowohl die optische Auflösung als auch die minimale Probenregion, aus der Ionen gewonnen und detektiert werden können, beugungslimitiert. In der Praxis wurde eine optische und analytische Auflösung von 0.5  $\mu\text{m}$  erzielt, d.h. die minimale analysierte Probenregion

15 besaß einen Durchmesser von 0.5  $\mu\text{m}$ .

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) ist eine analytische Methode zur örtlich aufgelösten chemischen Charakterisierung von Materialoberflächen anorganischer, organischer und biologischer Natur. Das Verfahren beruht auf der zeitaufgelösten Erfassung von Sekundärionen, welche durch den Beschuß der Oberfläche mit hochenergetischen Primär-

20 rionen ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ) erzeugt werden. Hierbei wird der Primärionenstrahl stark fokussiert und über die Probe gerastert. Die hierbei ausgelösten Sekundärionen werden in das Flugrohr eines TOF-Massenspektrometers beschleunigt. Da die effektive Nachweistiefe nur etwa 1nm beträgt, setzt sich das gemessene Massenspektrum nur aus den chemischen Komponenten der obersten Molekularschichten zusammen. Die laterale Auflösung der Ionenbilder beträgt etwa

25 1  $\mu\text{m}$ .

Die oben beschriebenen Verfahren zur örtlich aufgelösten chemischen Charakterisierung einer Probenoberfläche bewegen sich bezüglich der minimalen analysierten Probenregion im Auflösungsbereich der konventionellen Lichtmikroskopie. Dies ist für viele Fragestellungen in der Medizin, Technik und Naturwissenschaft ungenügend. Beispielsweise sind Zellmembranen in komplexer Weise lateral organisiert sind. Hierbei stellen sogenannte Lipid-Rafts die

30 funktionellen Einheiten einer Vielzahl membrangebundener Prozesse dar. Ihr Durchmesser liegt

bei etwa 60 nm. Die Klärung ihrer individuellen Zusammensetzung wäre für ein vollständiges Verständnis der erwähnten membrangebundenen Prozessen von entscheidender Bedeutung.

Die Kombination einer Strukturabbildung im Nanometerbereich mit der Massenspektroskopie mit entsprechender Ortsauflösung verspricht eine Klärung der genannten und einer Vielzahl weiterer Fragestellungen. Hiefür kommt eine Kombination einer Rastersondentechnik (z.B. SFM) mit der Massenspektroskopie in Frage. In der Tat ist bis heute die Möglichkeit der Kombination der Massenspektroskopie mit der hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie von verschiedener Seite auf unterschiedliche Weise versucht worden. Entweder wurde durch seitliches Einstrahlen von gepulstem Laserlicht in den Spalt zwischen Probe und SFM-Spitze Probenmaterial gezielt abgetragen oder gepulstes Laserlicht wurde in einem sogenannten Apertur-SNOM (SNOM – „scanning near-field optical microscope“) durch eine konisch zugespitzte Glasfaser auf die Probe in Form eines Impulses eingestrahlt. Beide Strategien nützen das Prinzip der Nahfeldoptik, d.h. die Spitze dient zur Erzeugung eines Beleuchtungsflecks, der den geringstmöglichen Durchmesser eines mit konventioneller Optik erzeugten Beleuchtungsfleckdeutlich deutlich unterschreitet.

Auf diese Weise konnten Löcher mit wenigen Nanometer Durchmesser reproduzierbar erzeugt werden. In beiden Fällen wurden entstehende Ionen seitlich aus der Spitzenregion abgesaugt. Allerdings konnte eine eindeutige Zuordnung von Ionen zu einer definierten Region im Nahfeld der Spitze bis heute nicht in überzeugender Weise erreicht werden. Dieser Mangel ergibt sich aus einer ineffizienten Absaugung der Ionen aus dem Nahfeld der Spitze und Probe. Eigene experimentelle Untersuchungen und Modelrechnungen bestätigen den unbefriedigenden Befund: Die Transmission entstehender Ionen in das Flugrohr eines Massenspektrometers ist gering und in unkalkulierbarer Weise von den geometrischen Verhältnissen am unmittelbaren Entstehungsort der Ionen abhängig.

Zusammengefaßt war bis heute eine universelle chemische Analytik von Oberflächen mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich nicht verfügbar.

Die Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein verbessertes Verfahren und eine verbesserte Vorrichtung anzugeben, bei denen Ionen im Nahfeld einer durch das Rasterkraftmikroskop wählbaren Spitzen-Probenregion in einem sehr kleinen Volumen erzeugt und mit hoher Transmission der Massenspektrometrie zugeführt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung nach dem unabhängigen Anspruch 1 und ein Verfahren nach dem unabhängigen Anspruch 7 gelöst.

Nach einem Aspekt ist ein Verfahren vorgesehen, bei dem ein Rasterkraftmikroskop mit einem Federbalken mit integrierter Hohlspitze betrieben wird. Die Hohlspitze ist auf der Proben-  
5 benseite über eine kleine Apertur offen. Die Apertur besitzt vorzugsweise einen Durchmesser deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwandten Lichts. Damit wird ein Beleuchtungsfleck nach dem Prinzip der Nahfeld-Optik auf der Probe erzeugt, der im Durchmesser deutlich unterhalb des beugungslimitierten Beleuchtungsflecks einer konventionellen Optik liegt. Die Höhlung der Spitze weitet sich zunehmend zur Rückseite und besitzt dort ihre größte Öff-  
10 nung.

Insbesondere erlaubt das Verfahren (i) eine unzweideutige Zuordnung aller beobachteten Ionen zu einer definierten Probenregion; (ii) eine Zuordnung der beobachteten Ionen zur Proben-  
topologie; und (iii) eine örtliche Auflösung, sowohl der Topologie als auch der örtlichen molekularen Zusammensetzung unterhalb der Auflösungsgrenze konventioneller optischer  
15 Systeme.

Die Rasterkraftmikroskopie wird vorzugsweise konventionell, wie oben beschrieben, in der „intermittent-contact-mode“ oder in der „contact-mode“ betrieben. Die Mikroskopie findet vorzugsweise im Hochvakuum statt. Alternativ zur Rasterkraftmikroskopie ist auch eine Anpassung anderer Rastersondentechniken zum Einsatz in dem beschriebenen Verfahren denk-  
20 bar.

Die örtlich aufgelöste Massenspektroskopie findet parallel oder im Anschluß zur SFM-Abbildung statt. Hierbei befindet sich die Spitze im Kontakt oder im unmittelbaren Nahfeld zur Probe. Zur Massenspektroskopie wird von der Rückseite ein Laserpuls axial in die Hohlspitze eingekoppelt. An jeder gewünschten Stelle der Probe wird über einen kurzen Laserpuls  
25 Material von der Probe abgetragen und der Massenspektroskopie zugeführt. Hierfür schließt sich axial zur Spitze an deren rückseitigen Öffnung ein Flugrohr an. Dieses liegt auf einem geeigneten elektrischen Potential relativ zur Spitze und zur Probe und dient zur elektrischen Absaugung der nach einem Laserpuls entstandenen molekularen Ionen. Anschließend fliegen die Ionen vorzugsweise in ein Flugzeit-Massenspektrometer.

Weitere Vorteile und zweckmäßige Fortbildungen der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung. Hierbei zeigen:

Figur 1A eine schematische Darstellung zur Erläuterung eines Verfahrens nach einer Ausführungsform, wobei eine Querschnitt durch eine Anordnung mit einer Rastereinheit, einer Probe, einem Cantilever mit Hohlspitze, einem Flugrohr und einem Objektiv gezeigt ist;

Figur 1B eine vergrößerte Darstellung eines Abschnitts der Anordnung nach Figur 1A;

Figur 2A eine schematische Darstellung zur Erläuterung eines Verfahrens nach einer weiteren Ausführungsform, wobei eine Querschnitt durch eine Anordnung mit einer Rastereinheit, einer Probe, einem Cantilever mit Hohlspitze, einem Flugrohr und einem Objektiv gezeigt ist; und

Figur 2B eine vergrößerte Darstellung eines Abschnitts der Anordnung nach Figur 2A.

Die Figuren 1A, 1B, 2A und 2B zeigen schematischen Darstellungen zur Erläuterung von zwei Ausführungsformen eines Verfahrens zur örtlich hochaufgelösten, massenspektroskopischen Charakterisierung von Oberflächen mittels einer Rastersondentechnik. In beiden Ausführungsformen ist die Rasterkraftmikroskopie kombiniert mit der Möglichkeit, an jeder Stelle x, y Oberflächenmaterial von der Probe abzutragen und ionisiertes Probenmaterial massenspektroskopisch zu analysieren. Hierfür wird ein Cantilever 1 mit einer Spitze 2 mit durchgängiger, axialer, konischer Höhlung verwandt. Am Apex 3 der Spitze öffnet sich die Höhlung mit einer definierten Apertur.

Die Apertur dient als Austrittsöffnung eines fokussierten Laserimpulses 10 auf die Probe 30 und als Eintrittsöffnung für molekulare Ionen 20, die nach einem Laserimpuls im Bereich der beleuchteten Probenregion entstanden sind.

Die Beleuchtung der Probe ist in der Regel coaxial zur Längsachse der Spitze und findet durch deren Höhlung statt. Die Extraktion der Ionen findet vorzugsweise ebenfalls coaxial zur Spitze und durch die Höhlung statt. Zur Extraktion ist das Flugrohr 21 relativ zur Probe auf ein elektrisches Potential gelegt. Ein elektrisches Feld bildet sich weitgehend axialsymmetrisch zur Flugrohr-Spitzen-Achse aus. Das Feld penetriert die Höhlung der Spitze und führt zur Extraktion der Ionen. Ist das Flugrohr auf einem relativ negativen Potential, werden Ionen



mit positiver Summenladung extrahiert und umgekehrt. Die hohe Axialsymmetrie der Anordnung und damit des Feldes führt zu einer weitgehend axialen Extraktion und einem axialen Flug der Ionen. Eine zusätzliche Ionenoptik im Flugrohr (nicht dargestellt) dient zur Rückführung von nicht exakt axial fliegenden Ionen.

- 5 Die Fläche, aus der der Materialabtrag stattfindet ist durch die Größe der Apertur der Hohlspitze gegeben. Der Apertur-Durchmesser liegt typischerweise deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwandten Lichts.

Die Ausführungsformen in den Figuren 1A, 1B und 2A, 2B unterscheiden sich in der Einkoppelung des Laserlichts: Bei der Ausführungsform nach den Figuren 1A und 1B wird zur Fokussierung ein Objektiv 11 seitlich neben das Flugrohr gestellt. Die Lichtachse 12 verläuft  
10 zuerst senkrecht zur Achse des Flugrohrs 21. Das Licht tritt über ein Fenster in das Flugrohr ein, wird über einen Spiegel 13 in Achsrichtung gelenkt und in die Höhlung der Spitze fokussiert. Der Spiegel besitzt eine zentrale Bohrung 24 zum Durchtritt der Ionen.

Bei der Ausführungsform nach den Figuren 2A und 2B sitzt das Objektiv koaxial zum Flugrohr. Das Flugrohr ist in eine zentrale Bohrung 24 des Objektivs eingelassen. Kollimiertes  
15 Laserlicht wird hinter dem Objektiv in den Strahlengang eingespiegelt. Auch hier besitzt der Spiegel eine zentrale Bohrung zum Durchtritt der Ionen.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die  
20 Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen von Bedeutung sein.

### **Ansprüche**

1. Vorrichtung für ein Rastersondenmikroskop, insbesondere ein Rasterkraftmikroskop, mit einer Meßsonde, die ein Nahfeld definiert, und einer Rastereinheit, die eine relative Bewegung der Meßsonde zu einer Probe in allen drei Raumrichtungen ermöglicht,  
5 in Kombination mit einem Massenspektrometer mit einer Ionisierungseinheit, einer Extraktionseinheit und einer Analyseeinheit, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßsonde eine hohle Spitze aufweist, so daß das Nahfeld der Meßsonde von der Ionisierungseinheit nutzbar ist, derart, daß Ionen nur im Nahfeld der Meßsonde gebildet werden, und die Form der Meßsonde eine im wesentlichen axialsymmetrische Feldverteilung der Extraktionseinheit in Bezug zur Achse der Analyseeinheit zuläßt.  
10
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßsonde einen Cantilever ist.
- 15 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe mit Hilfe der Rastereinheit in allen drei Raumrichtungen bewegt werden kann.
4. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionisierungseinheit einen Laser aufweist und von dem Laser angegebene  
20 Lichtstrahlen außeraxial fokussiert sind und dann über einen Spiegel in eine axiale Richtung abgelenkt werden, wobei der Spiegel eine axiale Bohrung aufweist, die den Durchtritt der Ionen zur Analyseeinheit gewährt.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 die Ionisierungseinheit einen Laser aufweist und von dem Laser angegebene Lichtstrahlen über einen Spiegel in eine axiale Richtung abgelenkt werden und anschließend mit Hilfe einer Fokussiereinrichtung fokussiert werden, wobei der Spiegel und die Fokussiereinrichtung jeweils eine axiale Bohrung aufweisen, die den Durchtritt der Ionen zur Analyseeinheit gewährt.  
30
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionisierungseinheit einen Laser aufweist und von dem Laser angegebene Licht-

strahlen außeraxial auf die Meßsonde gelenkt werden und mittels einer Feldverstärkung eine Ionisierung im Nahfeld der Meßsonde verursachen.

- 5 7. Verfahren zur hochaufgelösten Untersuchung einer Meßprobe mit einem kombinierten Rastersondenmikroskop, insbesondere einem Rasterkraftmikroskop, wobei mit dem Rastersondenmikroskop zunächst eine Abbildung der Meßprobe, insbesondere der Topographie der Meßprobe, aufgenommen wird und anschließend zumindest für Teilbereiche von Abschnitten der Meßprobe, die von der Abbildung umfaßt sind, eine nicht zerstörungsfreie, chemische Charakterisierung mit einem Massenspektrometer
- 10 ausgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgewählten Bereiche nacheinander so gewählt werden, daß das gesamte vom Rastersondenmikroskop abgebildete Areal analysiert wird und so zusätzlich ein chemisches Abbild der
- 15 Probe entsteht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere Abtragung der Meßprobe zu einer hochaufgelösten Tiefeninformation führt.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Analyse der durch einen Ionisierungsprozess abgetragene Bereich der Abstand zwischen zwei Punkten für eine Ionisierung so gewählt werden kann, daß es zu einem gleichmäßigen Abtrag der Meßprobe führt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vergleich zwischen der Information der Rastersondenmikroskopie und der Massenspektrometrie mit hoher lateraler Auflösung möglich ist.

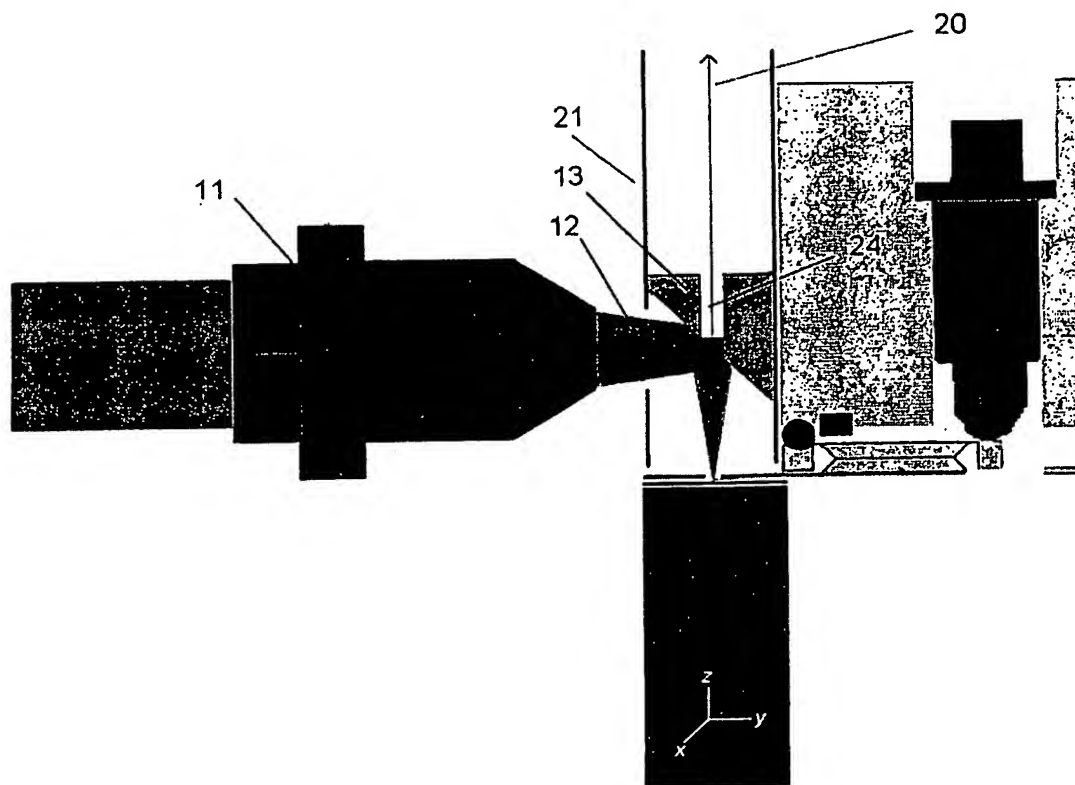


Fig. 1A

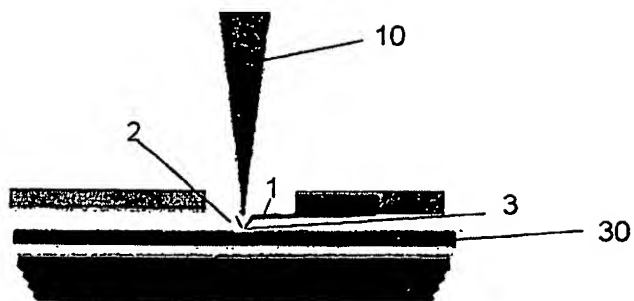


Fig. 1B

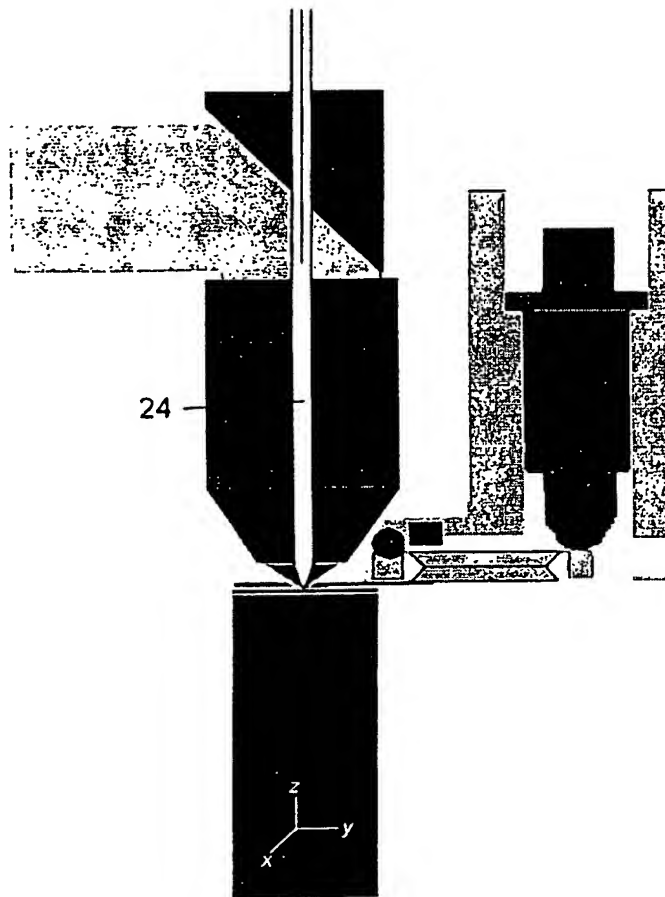


Fig. 2A

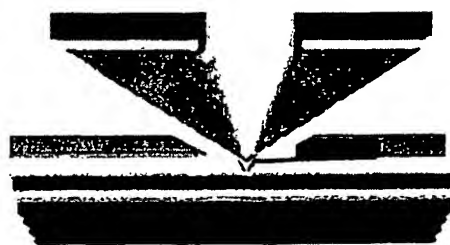


Fig. 2B

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01B7/34 G12B21/00 G01N27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01B G12B H01J G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | US 5 440 122 A (YASUTAKE MASATOSHI)<br>8 August 1995 (1995-08-08)<br>column 2, line 58 - column 3, line 62<br>column 6, line 16 - line 24<br>figures 1,3A,3B                 | 1-3,7,8,<br>11        |
| A          | ----   | 4-6,9,10              |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 08,<br>30 August 1996 (1996-08-30)<br>& JP 08 094646 A (SHIMADZU CORP),<br>12 April 1996 (1996-04-12)<br>abstract<br>figures 1-3 | 4-6                   |
| A          | US 5 278 406 A (KINOSHITA KATSUYUKI)<br>11 January 1994 (1994-01-11)<br>the whole document   | 1,7                   |
|            | -----<br>-/-   |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2003

Date of mailing of the international search report

12/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grand, J-Y

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | US 6 405 137 B1 (READING MICHAEL)<br>11 June 2002 (2002-06-11)<br>the whole document<br>---                                     | 1,7                   |
| A          | EP 0 596 494 A (HITACHI LTD ;HITACHI<br>CONSTRUCTION MACHINERY (JP))<br>11 May 1994 (1994-05-11)<br>the whole document<br>----- | 1,7                   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I on patent family members

International Application No

PCT/JP93/02493

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5440122                                | A  | 08-08-1995          | JP 3270165 B2              | 02-04-2002          |
|   |    |                     | JP 6223766 A               | 12-08-1994          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| JP 08094646                               | A  | 12-04-1996          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| US 5278406                                | A  | 11-01-1994          | NONE                       |                     |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| US 6405137                                | B1 | 11-06-2002          | US 6095679 A               | 01-08-2000          |
|   |    |                     | US 6200022 B1              | 13-03-2001          |
|   |    |                     | US 6491425 B1              | 10-12-2002          |
|   |    |                     | CA 2247868 A1              | 09-07-1998          |
|   |    |                     | EP 0895591 A1              | 10-02-1999          |
|   |    |                     | WO 9829737 A1              | 09-07-1998          |
|   |    |                     | JP 2001517302 T            | 02-10-2001          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |
| EP 0596494                                | A  | 11-05-1994          | DE 69320753 D1             | 08-10-1998          |
|   |    |                     | DE 69320753 T2             | 25-03-1999          |
|   |    |                     | EP 0596494 A2              | 11-05-1994          |
|   |    |                     | JP 6281444 A               | 07-10-1994          |
|   |    |                     | US 5467642 A               | 21-11-1995          |
| -----                                     |    |                     |                            |                     |



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 G01B7/34 G12B21/00 G01N27/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01B G12B H01J G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | US 5 440 122 A (YASUTAKE MASATOSHI)<br>8. August 1995 (1995-08-08)<br>Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 62<br>Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 24<br>Abbildungen 1,3A,3B                     | 1-3,7,8,<br>11     |
| A          | ---   | 4-6,9,10           |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 08,<br>30. August 1996 (1996-08-30)<br>& JP 08 094646 A (SHIMADZU CORP),<br>12. April 1996 (1996-04-12)<br>Zusammenfassung<br>Abbildungen 1-3 | 4-6                |
| A          | ---   | 1,7                |
|            | US 5 278 406 A (KINOSHITA KATSUYUKI)<br>11. Januar 1994 (1994-01-11)<br>das ganze Dokument<br>---   |                    |
|            | ---   |                    |
|            | -/--  |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grand, J-Y

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                               | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | US 6 405 137 B1 (READING MICHAEL)<br>11. Juni 2002 (2002-06-11)<br>das ganze Dokument<br>---                                     | 1,7                |
| A          | EP 0 596 494 A (HITACHI LTD ;HITACHI<br>CONSTRUCTION MACHINERY (JP))<br>11. Mai 1994 (1994-05-11)<br>das ganze Dokument<br>----- | 1,7                |

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5440122   | A  | 08-08-1995                    | JP 3270165 B2                     | 02-04-2002                    |
|  |    |                               | JP 6223766 A                      | 12-08-1994                    |
| -----  |    |                               |                                   |                               |
| JP 08094646  | A  | 12-04-1996                    | KEINE                             |                               |
| -----  |    |                               |                                   |                               |
| US 5278406   | A  | 11-01-1994                    | KEINE                             |                               |
| -----  |    |                               |                                   |                               |
| US 6405137   | B1 | 11-06-2002                    | US 6095679 A                      | 01-08-2000                    |
|  |    |                               | US 6200022 B1                     | 13-03-2001                    |
|  |    |                               | US 6491425 B1                     | 10-12-2002                    |
|  |    |                               | CA 2247868 A1                     | 09-07-1998                    |
|  |    |                               | EP 0895591 A1                     | 10-02-1999                    |
|  |    |                               | WO 9829737 A1                     | 09-07-1998                    |
|  |    |                               | JP 2001517302 T                   | 02-10-2001                    |
| -----  |    |                               |                                   |                               |
| EP 0596494   | A  | 11-05-1994                    | DE 69320753 D1                    | 08-10-1998                    |
|  |    |                               | DE 69320753 T2                    | 25-03-1999                    |
|  |    |                               | EP 0596494 A2                     | 11-05-1994                    |
|  |    |                               | JP 6281444 A                      | 07-10-1994                    |
|  |    |                               | US 5467642 A                      | 21-11-1995                    |
| -----  |    |                               |                                   |                               |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**